

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000173777  
PUBLICATION DATE : 23-06-00

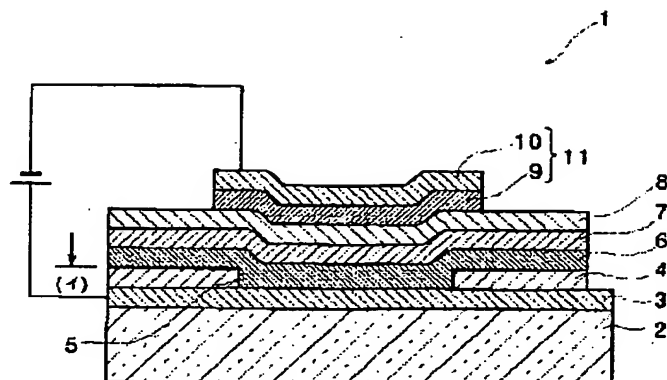
APPLICATION DATE : 09-12-98  
APPLICATION NUMBER : 10350027

APPLICANT : FUTABA CORP;

INVENTOR : IIZUMI YASUHIRO;

INT.CL. : H05B 33/22 C09K 11/06 H05B 33/14

TITLE : ORGANIC EL ELEMENT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element having a new structure for display pattern partitioning.

SOLUTION: A band-like positive electrode 3 formed of an ITO is formed on a substrate 2. A hole-blocking layer 4 (block layer) formed of a chelate complex  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OXZ})_4$  is formed on the substrate 2 and the positive electrode 3. The block layer 4 has an opening 5 at a part corresponding to the positive electrode 3. The ionizing potential value of the block layer 4 is 0.6 eV higher than that of the positive electrode 3. A hole-injecting layer 6, a hole transport layer 7, an electron transport layer and luminescent layer 8, and a negative electrode 11 are formed on the block layer 4. When a D.C. voltage is applied to this element, holes from the positive electrode 3 are blocked at a part where the block layer 4 is blocked by the block layer 4, so that the electron transport layer and luminescent layer 8 will not emit light. The electron transport layer and luminescent layer 8 emits light at the opening 5, so that the emission of a pattern equivalent to the shape of the opening 5 can be provided. The lamination structure of the organic layers can be provided by means of deposited in a consistent and continuous process inside a vacuum deposition apparatus. In this case, the infiltration of moisture can be avoided and a manufacturing cost is reduced.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-173777

(P2000-173777A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-350027

(22) 出願日 平成10年12月9日 (1998.12.9)

(71) 出願人 000201814

双葉電子工業株式会社

千葉県茂原市大芝629

(72) 発明者 高橋 尚光

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

(72) 発明者 飯泉 安広

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

(74) 代理人 100067323

弁理士 西村 教光 (外1名)

Fターム(参考) 3K007 AB06 AB13 AB17 AB18 CA01

CB01 DA01 DB03 EA00 EB00

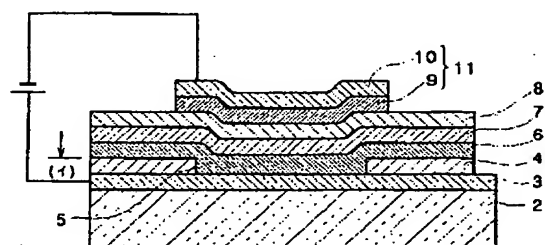
FA01

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】新しい表示パターン区画用の構造を有する有機EL素子を提供する。

【解決手段】基板2の上にはITOの帯状のアノード3がある。基板2とアノード3の上にはキレート錯体 $Al_2O(OXZ)_4$ からなるホールブロッキング層4（ブロック層）がある。ブロック層4はアノード3に対応する部分に開口部5を有する。ブロック層のイオン化ポテンシャルの値はアノード3よりも0.6eV以上高い。ブロック層4の上には、ホール注入層6、ホール輸送層7、電子輸送層兼発光層8、カソード11がある。素子に直流電圧を印加した。ブロック層4がある部分では、アノード3からのホールがブロック層4で阻止され、電子輸送層兼発光層8は発光しない。開口部5では電子輸送層兼発光層8は発光し、開口部5の形状に相当するパターンの発光が得られる。有機層の積層構造は真空蒸着装置内での一貫した連続工程で蒸着により得られる。水分の混入が避けられ、製造費用が安い。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明なアノードとカソードの間に、発光層を含む有機層を備えた有機EL素子において、

前記アノードと前記有機層の間の少なくとも一部分に、前記アノードからのホールの移動を阻止するホールブロッキング層を設けたことを特徴とする有機EL素子。

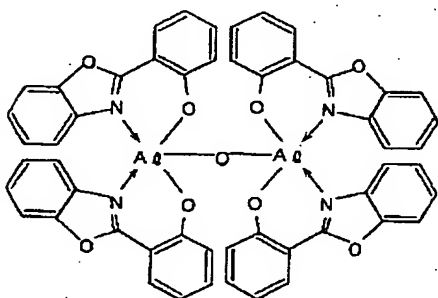
【請求項2】 少なくとも一方が透明なアノードとカソードの間に、発光層を含む有機層を備えた有機EL素子において、

前記有機層が、前記アノードの上に所定のパターンで形成され前記アノードからのホールの移動を阻止するホールブロッキング層と、前記ホールブロッキング層及び前記ホールブロッキング層に覆われていない前記アノードの上に形成されたホール注入層と、前記ホール注入層の上に形成されたホール輸送層と、前記ホール輸送層と前記カソードの間に形成された電子輸送層兼発光層を有していることを特徴とする有機EL素子。

【請求項3】 前記ホールブロッキング層のイオン化ポテンシャルは、前記アノードのイオン化ポテンシャルよりも0.6 eV以上大きい請求項1又は2記載の有機EL素子。

【請求項4】 前記アノードがITOであり、前記ホールブロッキング層が化学式(化1)に示す $\text{Al}_2\text{O}(\text{OXZ})_4$ である請求項3記載の有機EL素子。

【化1】



・・・(化1)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも一方が透明である一対の電極間に、有機化合物からなる正孔輸送層や発光層等が積層された有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と呼ぶ）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を陰極と陽極の間に挟んだ構造を有し、前記薄膜に電子および正孔を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して表示を行う表示素子である。

【0003】前記有機EL素子の基本構成の一つを図5に示した。この有機EL素子は、基板100の上にITOからなるアノード101を有している。アノード101の上には、Diamine からなるホール輸送層102がある。ホール輸送層102の上には、 $\text{Alq}_3$  からなる発光層103がある。発光層103の上には、 $\text{Mg-Ag}$ 合金からなるカソード104が設けられている。各有機層の厚みは50 nm程度である。各層の成膜は、空蒸着で行っている。この有機EL素子に直流10Vを加えると、発光層103から1000  $\text{cd/m}^2$  程度の緑色の発光が得られる。この発光は、ITOのアノード101と基板100を通して観察される。

【0004】前記有機EL素子の構造によれば、発光層103の内、アノード101とカソード104に挟まれた領域が発光する。そこで、有機EL素子において簡単な図形や文字等の固定パターンを表示したい場合には、図6及び図7に示すように絶縁層112で発光パターンを区画する構造が用いられる。即ち、基板110の上にはアノード111が設けられ、アノード111の上には所定のパターン（図では星形の開口部112a）で絶縁層112が形成される。絶縁層112の上と絶縁層112に覆われていないアノード111の上には、有機層113が形成される。この有機層113の上にカソード114が形成される。アノード111とカソード114の間に直流を加えると、絶縁層112に接していない発光層、即ち発光層の内のアノード111とカソード114に直接挟まれた部分が発光する。この発光は、透明なカソード111側又はアノード114側から絶縁層112の開口部112aを介して所定のパターンで観察される。なお、従来の有機EL素子においては、前記絶縁層112はポリイミド等のポリマーや $\text{SiO}_2$ で構成されていた。

【0005】さて、前述したように、従来の有機EL素子においては発光層として $\text{Alq}_3$ が用いられているが、 $\text{Alq}_3$ はホールも輸送するので、ホール輸送層から注入されたホールが発光層内で電子と再結合せず、発光層を突き抜けてカソードにまで達してしまい、発光に寄与しない電流となることが考えられる。

【0006】そこで、有機EL素子の無効電流を減らして発光効率を向上させるために、図8に示すようにホールブロッキング層を用いてホールと電子が再結合する位置を規制する構造が提案されている。即ち、基板200の上には、アノード201、ホール注入層202、ホール輸送層203、発光層204があり、発光層204の上には電子輸送層205がある。電子輸送層205の上にはカソード206がある。ここで、発光層204と電子輸送層205の間に、ホールブロッキング層207を設けるのである。このホールブロッキング層207のイオン化ポテンシャルは、発光層204のイオン化ポテンシャルよりも大きいので、アノード201側から輸送さ

れてくるホールはホールブロッキング層207を突き抜けて電子輸送層205へ移動することができない。よって、電子輸送層205から輸送されてくる電子と、ホール輸送層203からのホールは、カソード206側をホールブロッキング層207で遮蔽されている発光層204において再結合することとなる。このように、ホールブロッキング層207は、ホールが発光層204を突き抜けるのを防止し、発光層204で発光が得られるようにするために用いられていた。即ち、電子とホールが再結合して発光する場所を規定するために用いられていた。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来の有機EL素子において、表示パターン区画用の絶縁層をポリイミドで構成するには、次のような問題がある。まず、成膜を湿式で行う場合には、フォトリソ工程があるのでランニングコストが高くなる。また、成膜を乾式で行う場合には、重合蒸着法を用いるが、これによれば成膜に時間がかかるのでやはりランニングコストが高くなる。次に、従来の有機EL素子において絶縁層を $\text{SiO}_2$ で構成すると、次のような問題がある。即ち $\text{SiO}_2$ は親水性で水を吸着しやすく、製造工程で物理吸着した水を素子に形成した後で徐々に放出するので、素子の表示性能を徐々に劣化させてしまう。

【0008】そこで、本発明は、製造コストが低く、水分の吸着も少ない有機EL素子に適した表示パターン区画用の新規な構造を提供することを目的としている。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載された有機EL素子(1)は、少なくとも一方が透明なアノード(3)とカソード(11)の間に、発光層(電子輸送層兼発光層8)を含む有機層を備えた有機EL素子において、前記アノードと前記有機層の間の少なくとも一部分に、前記アノードからのホールの移動を阻止するホールブロッキング層(4)を設けたことを特徴としている。

【0010】請求項2に記載された有機EL素子(1)は、少なくとも一方が透明なアノード(3)とカソード(11)の間に、発光層(電子輸送層兼発光層8)を含む有機層を備えた有機EL素子において、前記有機層が、前記アノードの上に所定のパターン(開口部5)で形成され前記アノードからのホールの移動を阻止するホールブロッキング層(4)と、前記ホールブロッキング層及び前記ホールブロッキング層に覆われていない前記アノードの上に形成されたホール注入層(6)と、前記ホール注入層の上に形成されたホール輸送層(7)と、前記ホール輸送層と前記カソードの間に形成された電子輸送層兼発光層(8)を有していることを特徴としている。

【0011】請求項3に記載された有機EL素子は、請求項1又は2記載の有機EL素子(1)において、前記

ホールブロッキング層(4)のイオン化ポテンシャルが、前記アノード(3)のイオン化ポテンシャルよりも0.6eV以上大きいことを特徴としている。

【0012】請求項4に記載された有機EL素子は、請求項3記載の有機EL素子において、前記アノード(3)がITOであり、前記ホールブロッキング層(4)が前記化学式(化1)に示す $\text{Al}_2\text{O}(\text{OXZ})_4$ であることを特徴としている。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態の一例である有機EL素子1を図1～図4を参照して説明する。図1は本例の有機EL素子1の積層構造を示す断面図である。この図1に示すように、ガラス製の基板2の上には透光性のITOからなるアノード3が形成されている。本例のアノード3は、所定間隔をおいて配置された多数本の帯状の電極からなる。基板2とこれらアノード3の上には、前記化学式(化1)に示すキレート鉛体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OXZ})_4$ からなるホールブロッキング層4が形成されている。このホールブロッキング層4は、その真下にあるアノード3から供給されるホールを阻止する機能を有する。図2は、図1の切断線(I)における横断面の構造を含む模式的な図であり、主としてアノード3とホールブロッキング層4の形状及び位置関係を示している。この図2に示すように、ホールブロッキング層4は、帯状の各アノード3に対応する部分に正方形の開口部5を有している。開口部5は複数個あり、所定間隔をおいて配置されている。

【0014】このホールブロッキング層4は、その真下にあるアノード3から、その真上にある後述する有機層にホールが入り込まないように阻止する。また、方形の開口部5の部分においては、ホールの移動を許容して有機層が開口部5の形状で発光するようにする。即ち、発光パターンを区画するための従来の絶縁層に相当する部分である。

【0015】このホールブロッキング層4は、アノード3からホールが入り込まないように阻止するためのものであるから、イオン化ポテンシャルの値がアノード3よりも高くなければならない。本例のアノード3であるITOのイオン化ポテンシャルは4.5～5.0eVである。本例のホールブロッキング層4のイオン化ポテンシャルは、これよりも0.6eV以上高いことが必要であり、0.8eV以上高ければさらに好ましい。即ち、本例で使用される $\text{Al}_2\text{O}(\text{OXZ})_4$ のイオン化ポテンシャルは、5.8～6.0eV以上となる。

【0016】なお、前記イオン化ポテンシャルとは固体表面の電子状態を表す物性値であり、真空準位を基準とした価電子帯最上端のエネルギーのことである。換言すれば、固体から電子を真空中に取り出すに要する最小のエネルギーのことである。

【0017】本例における上述したイオン化ポテンシ

BEST AVAILABLE COPY

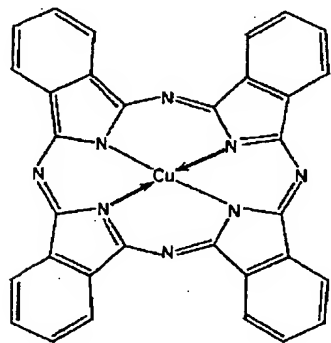
ルの数値は、任意のガス雰囲気内で電子を計数できるオープンカウンタを利用した大気中紫外線光電子分析装置を用いて測定したものである。この種の装置としては、例えば埋研計器株式会社製のAC-1等が知られている。この装置は、紫外線放出光源から出た200~360 nmの光を分光器で任意の波長に分光し、サンプル表面に照射する。この光子1個のエネルギーEを、 $E = hc/\lambda$  (h: プランク定数、c: 光速、 $\lambda$ : 波長) から換算すると、6.2~3.4 eVになる。この照射光をエネルギーの低い方から高い方へ掃引していくと、あるエネルギー値から光電効果による電子放出が始まる。このエネルギーをイオン化ポテンシャルと呼ぶ。

【0018】有機EL素子に使われる有機物質のイオン化ポテンシャルを前記装置によって測定した例を比較のために挙げれば、PVKが5.8、BEOTが5.9、PBDが5.9、TPBが6.0、DCM1が5.6である。

【0019】図1に示すように、ホールブロッキング層4の上には、化学式(化2)に示すCuPcからなるホール注入層6が形成されている。ホール注入層6は、ホールブロッキング層4の上面に接するとともに、ホールブロッキング層4の開口部5の中に入り込んでアノード3にも接している。

【0020】

【化2】

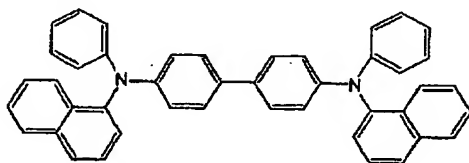


• • • (化2)

【0021】このホール注入層6の上には、化学式(化3)に示す $\alpha$ -NPDからなるホール輸送層7が形成されている。

【0022】

【化3】

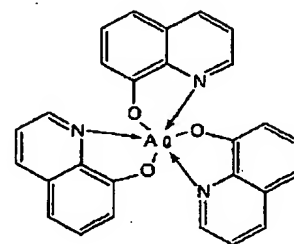


• • • (化3)

【0023】ホール輸送層7の上には、化学式(化4)に示すAlq<sub>3</sub>からなる電子輸送層兼発光層8が形成されている。

【0024】

【化4】



• • • (ft4)

【0025】電子輸送層兼発光層8の上には、LiF層9とA1層10からなるカソード11が形成されている。

【0026】上記の積層構造は次のような工程で得られる。ITOのアノード3が形成された基板2を洗浄・乾燥後、真空蒸着装置内に入れて $10^{-5}$ Torrの真空度とする。 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OXZ})_4$ を50nm、 $\text{CuPc}$ を20nm、 $\alpha\text{-NPD}$ を30nm、 $\text{Alq}_3$ を50nm蒸着する。一旦真空を解除し、最後に陰極として、 $\text{LiF}$ を0.5nm、 $\text{Al}$ を120nm蒸着する。これらの蒸着工程は、前記真空状態とした真空蒸着装置内において一連の工程として行うことができる。 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OXZ})_4$ の蒸着は、所定パターンの開口を備えたメタルマスクを用いて行うことができる。

【0027】この有機EL素子1のアノード3にプラス、カソード11にマイナスの直流電圧を印加した。有機層とアノード3の間にホールブロッキング層4がある部分では、有機層の電子輸送層兼発光層8(A1q3)は発光しない。これは、アノード3から供給されるホールがホールブロッキング層4で阻止され、これよりも上の有機層に到達せず、カソード11からきた電子と電子輸送層兼発光層8内で再結合することができないからである。これに対し、ホールブロッキング層4の開口部5の部分では、ホール輸送層7はアノード3と直接接しており、このためホールはホール注入層6からホール輸送層7を経て電子輸送層兼発光層8内に入ることができ、ここで電子と再結合して発光する。従って、本例ではホールブロッキング層4の開口部5の形状に相当するパターンの発光が得られる。このように、本例のホールブロッキング層4は、ホールと電子の結合を阻止する電気的な絶縁層として機能しており、ホールと電子の結合を許容して所定のパターンに発光させる領域を区画するために所定パターンの開口部5を有しているのである。

【0028】このように本例のホールブロッキング層4は、有機EL素子1の積層構造中の設置位置がアノード3とホール注入層6の間であり、所定パターンの開口部5を有する構造を有し、そしてホールと電子の再結合を阻止する絶縁層的な機能を有するという各点において、従来のホールブロッキング層4とは全く異なるものとなる。

っている。即ち、従来のホールブロッキング層4は、発光層とカソードの間に設けられ、特別な開口パターンのない単なる層状であり、ホールが発光層を突き抜けるのを防止して発光層で発光するように制御するためのものである。

【0029】次に、本例の有機EL素子1の構造において、ホールブロッキング層4の絶縁性について実験結果を参照して説明する。前述した積層構造において開口部5のないホールブロッキング層4を有する素子Aと、前述した積層構造においてホールブロッキング層4を設けない素子Bを、それぞれ作成する。前者Aは、本例の有機EL素子1においてホールブロッキング層4の絶縁部分（開口部5のない部分）に相当し、後者Bは、本例の有機EL素子1においてホールブロッキング層4の開口部5の部分に相当する。これらの素子A、Bに直流電圧を印加し、電流と発光輝度を測定し、それぞれ図3及び図4に示した。

【0030】図3及び図4に示すように、素子Aは、20V以上の電圧をかけても電流が流れず、発光しなかった。即ち、電気的な絶縁性が確実であることが確認された。また、素子Bは、約5Vで電流が流れはじめ、図示のように発光は電圧の上昇に伴って急速に増加し、約10Vで約2500cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた。これらの結果から分かるように、本例の有機EL素子1によれば、ホールブロッキング層4を適当な位置に所定のパターンで配置することにより絶縁層としての機能を発揮させ、発光層を所定のパターンで発光させることができる。

【0031】このように、本例によれば、アノード3上に蒸着によって所定パターンの開口部5を有するホールブロッキング層4を形成することにより、発光層のアノード配線に対応する部分等が発光する等の不都合を避けて、任意の発光パターンの任意の部分のみを選択的に発光させるように構成できる。また、ホールブロッキング層4はAl<sub>2</sub>O(OXZ)<sub>4</sub>の蒸着によって形成するので、他の有機層と共に真空装置内の一貫した連続工程で製造できるので、水分の混入を避けられ、製造費用も安くなる。また、本例のホールブロッキング層4は従来の絶縁層に比べて薄く形成できるので開口部における段差が軽減される。

【0032】従来絶縁層として使用されていたSiO<sub>2</sub>は水分を含有しやすく、有機EL素子として使用した際に水分によって表示に悪影響がでていた。しかし、本例のAl<sub>2</sub>O(OXZ)<sub>4</sub>等の有機のホールブロッキング層4は水を吸いにくいので、このような問題が生じない。また、従来絶縁層として使用されていたSiNはCVD法で被着しており、他の有機層の製造方法と異なる。しかし、本例のAl<sub>2</sub>O(OXZ)<sub>4</sub>等の有機のホ

ールブロッキング層4は、他の有機層と共に真空装置内における一貫した連続工程で蒸着により製造できるので、水分の混入を避けられ、また製造費用が安くなる。

#### 【0033】

【発明の効果】本例の有機EL素子によれば、アノードと有機層の間の少なくとも一部分に、アノードからのホールの移動を阻止するホールブロッキング層を設けたので、次のような効果が得られる。

【0034】ホールブロッキング層の形状（パターン）に応じて発光する領域が区画され、任意の発光パターンの任意の部分のみを選択的に発光させるように構成できる。

【0035】また、ホールブロッキング層を例えばAl<sub>2</sub>O(OXZ)<sub>4</sub>等の有機物質の蒸着によって形成することとすれば、他の有機層と共に真空装置内の一貫した連続工程で製造できることとなり、水分の混入を避けられ、また製造費用が安くなる。さらに、従来の無機の絶縁層に比べて薄く形成できるので、パターンの開口部における段差が軽減される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の一例である有機EL素子の模式的な断面図である。

【図2】図1の切断線（イ）－（イ）における模式的な断面図である。

【図3】本例の有機EL素子におけるホールブロッキング層の絶縁層としての効果を示すグラフである。

【図4】本例の有機EL素子におけるホールブロッキング層の絶縁層としての効果を示すグラフである。

【図5】従来の有機EL素子の一般的な構造を示す模式的な断面図である。

【図6】発光パターンを区画する絶縁層を備えた従来の有機EL素子を示す図であって、図7の切断線（ハ）－（ハ）における横断面図である。

【図7】発光パターンを区画する絶縁層を備えた従来の有機EL素子を示す図であって、図6の切断線（ロ）－（ロ）における縦断面図である。

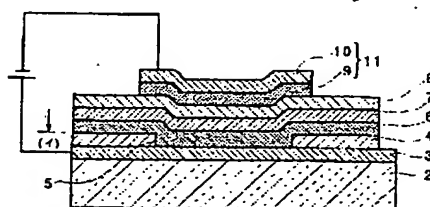
【図8】ホールブロッキング層を備えた従来の有機EL素子の断面図である。

#### 【符号の説明】

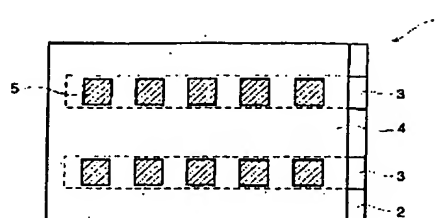
- 1 有機EL素子
- 2 基板
- 3 アノード
- 4 ホールブロッキング層
- 5 開口部
- 6 ホール注入層
- 7 ホール輸送層
- 8 電子輸送層兼発光層
- 11 カソード

BEST AVAILABLE COPY

【図1】

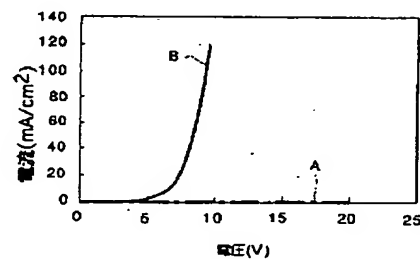
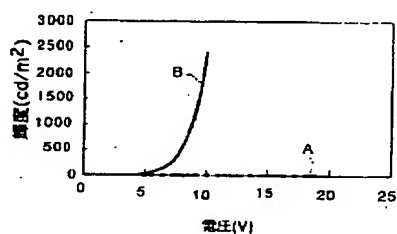


【図2】

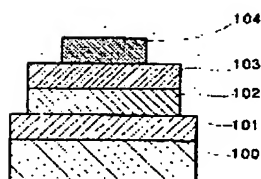


【図4】

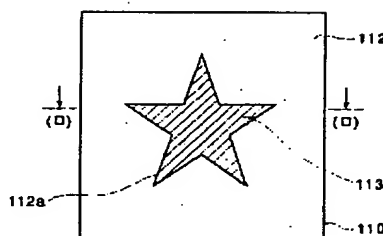
【図3】



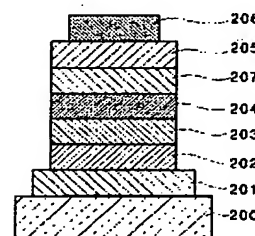
【図5】



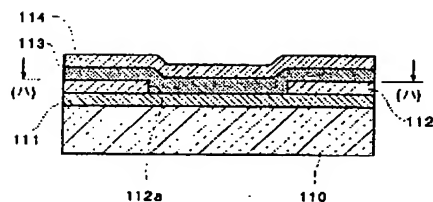
【図6】



【図8】



【図7】



BEST AVAILABLE COPY